

396.41186X00



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): TAKASHIMA, et al.
Serial No.: Not yet assigned
Filed: February 25, 2002
Title: POLYESTER-BASED RESIN COMPOSITION AND SHAPED ARTICLES
Group: Not yet assigned

#2
PA
4-5-02

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Honorable Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

February 25, 2002

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Patent Application No.(s) 2001-060053, filed March 5, 2001.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP



Carl I. Brundidge
Registration No. 29,621

CIB/alb
Attachment
(703) 312-6600

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

11046 U.S. PTO
10/081217
02/25/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 3月 5日

出願番号

Application Number:

特願2001-060053

[ST.10/C]:

[JP2001-060053]

出願人

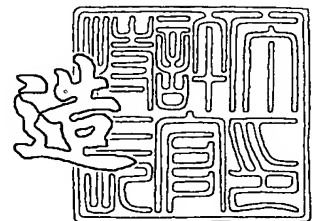
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2002年 1月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3001152

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2001-010

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/02

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

 【氏名】 高島 雅彦

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

 【氏名】 山本 幸司

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

 【氏名】 難波 寛行

【特許出願人】

 【識別番号】 000004466

 【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

 【代表者】 大平 晃

 【電話番号】 03-3283-5116

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 025737

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル系中空成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メタキシリレンジアミンを 7 0 モル % 以上含むジアミンとアジピン酸を 7 0 モル % 以上含むジカルボン酸とから得られたポリアミド樹脂 (A) 5 ～ 4 0 質量 % と、アンチモン化合物の濃度がアンチモン原子として 5 0 ～ 4 0 0 p p m 含むポリエステル樹脂 (B) 9 5 ～ 6 0 質量 % とを溶融混合して得られる混合樹脂 (C) を成形して中空成形体を得るに際し、ポリアミド樹脂 (A) の合成時に含有するリン化合物の濃度がリン原子濃度として 2 0 0 p p m 以下であることを特徴とするポリエステル系中空成形体。

【請求項 2】 ポリアミド樹脂 (A) がポリメタキシリレンジアミドである請求項 1 記載のポリエステル系中空成形体。

【請求項 3】 リン化合物が次亜リン酸ナトリウムである請求項 1 記載のポリエステル系中空成形体。

【請求項 4】 ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレート樹脂である請求項 1 記載のポリエステル系中空成形体。

【請求項 5】 ポリエステル樹脂が、ジカルボン酸モノマーとしてイソフタル酸 1 ～ 1 5 モル % とテレフタル酸 9 9 ～ 8 5 モル % からなるものを使用して得た共重合樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載のポリエステル系中空成形体。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定のポリアミド樹脂と、アンチモン化合物を含有するポリエステル樹脂とを溶融混合後、成形して得られるガスバリアー性に優れ、かつ黒ずみの少ないポリエステル系中空成形体に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレートを代表とするジカルボン酸モノマーとして芳香族化合物を使用して得られるポリエステル樹脂 (以下「芳香族ポリエステル樹脂」

ということがある)は、透明性、機械的性能、溶融安定性、耐溶剤性、保香性、リサイクル性等に優れるという特長を有し、フィルム、シート、中空容器等の包装材料に広く利用されている。しかしながら、酸素、炭酸ガス等のガスバリアー性は必ずしも良好ではないため、高いガスバリアー性を要求される用途への利用には制限があった。

芳香族ポリエステル樹脂にガスバリアー性を付与する手段として、アルミニウムや珪素を蒸着する、他の高いガスバリアー性を有する樹脂を塗布あるいは積層する等の手段があるが、複雑な製造工程を必要としたり、機械的性能が損なわれる等の問題点があった。

【 0 0 0 3 】

複雑な製造工程を必要とせずに高いガスバリアー性を付与する手段として、他のガスバリアー性を有する樹脂を混合する方法がある。ガスバリアー性を有する樹脂として、ナイロン 6、ナイロン 6 6 等に代表されるポリアミド樹脂があるが、とりわけメタキシリレンジアミンとアジピン酸とを重合して得られるポリアミド樹脂(以下「ポリアミド MXD 6」ということがある)がガスバリアー性に優れている。一方、ポリアミド樹脂以外のガスバリアー性樹脂としてエチレン-ポリビニルアルコール共重合樹脂があるが、エチレン-ポリビニルアルコール共重合樹脂は、芳香族ポリエステル樹脂との相溶性に乏しいため両者の組成物は白濁したり、結晶性が高いため芳香族ポリエステル樹脂の延伸性を損なったり、熱安定性に劣る等の問題点がある。

【 0 0 0 4 】

一方、ポリアミド MXD 6 は高いガスバリアー性を有し、芳香族ポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレートとガラス転移温度、融点、結晶性が接近しているうえに溶融時の熱安定性にも優れている。そのため、芳香族ポリエステル樹脂との溶融混合が容易である、芳香族ポリエステル樹脂の機械的性能や延伸性を損なわない、高いガスバリアー性が発現するという利点がある。

【 0 0 0 5 】

アンチモン化合物触媒を使用して製造された芳香族ポリエステル樹脂を成形して得られる成形品は、アンチモン化合物が還元されて金属アンチモンの析出によ



る僅かな黒ずみを呈することが知られているため、成形品の商品性を損なわないようにアンチモン化合物の使用量を制限することで黒ずみを抑制している。しかしながら、アンチモン化合物を含有する芳香族ポリエステル樹脂と、比較的高濃度のリン化合物を含有するポリアミドMXD6とを溶融混練後成形して得られる成形品は、ポリアミドMXD6を添加していない芳香族ポリエステル樹脂からなる成形品に比較して、高いガスバリアー性を発現するものの、黒ずみが大幅に増しその商品価値を損ねるために、外観が重要視される食品用途等の中空容器においてはその利用に制限があった。

【0006】

特公平4-54702号公報では、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートである熱可塑性ポリエステル樹脂にポリアミド樹脂を含有させたガスバリアー性の優れた中空成形体が提案されているが、当該発明は単にポリアミド樹脂によりガスバリアー性の改善を提案したものであり、本発明でいうポリアミド樹脂のリン原子濃度と中空成形体の黒ずみの抑制に関する記載は一切されていない。特公平6-78094号公報では、ポリエチレンテレフタレート樹脂にメタキシリレンジアミンとアジピン酸を主成分として得られるナイロンを混合した合成樹脂製耐熱壘体の製造方法が提案されているが、当該発明は耐熱壘体の成形の改善に関するものであり、本発明でいうポリアミド樹脂のリン原子濃度と中空成形体の黒ずみの抑制に関する記載は一切されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の課題を解消し、ガスバリアー性に優れ、かつ黒ずみの増加を抑制した芳香族ポリエステル樹脂とポリアミド樹脂との混合樹脂を成形して得られる中空成形体を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討した結果、ポリアミド樹脂を合成する際に使用するリン化合物に由来するリン原子濃度を一定の低い濃度範囲にすることで、黒ずみの増加を抑制したポリエステル系中空成形体を得られることを見い出し、本発明を完

成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、メタキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミンとアジピン酸を70モル%以上含むジカルボン酸とから得られたポリアミド樹脂(A) 5～40質量%と、アンチモン化合物の濃度がアンチモン原子として50～400ppm含むポリエステル樹脂(B) 95～60質量%とを熔融混合して得られる混合樹脂(C)を成形して中空成形体を得るに際し、ポリアミド樹脂(A)の合成時に含有するリン化合物の濃度がリン原子濃度として200ppm以下であることを特徴とするポリエステル系中空成形体に関する発明である。

尚、本明細書において、ppmは質量ppmを意味する。

【0010】

ポリエステル樹脂(B)の原料である芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,4'-ビフェニルジカルボン酸等およびこれらのエステル形成性誘導体が例示できる。芳香族ジカルボン酸成分中に占めるテレフタル酸の割合は70モル%以上、好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上である。又、ジカルボン酸モノマーとしてイソフタル酸1～15モル%とテレフタル酸99～85モル%(ここで、モル%の合計は100モル%とする)からなるものを使用して得た共重合樹脂を好適に使用することもできる。かかる共重合樹脂は結晶化速度が遅くなり、成形性を向上することができる。

更に他のジカルボン酸成分として、本発明の目的を損なわない範囲でアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸や、安息香酸、プロピオン酸、酪酸等のモノカルボン酸や、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸や、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等を用いることができる。

【0011】

ポリエステル樹脂(B)の原料である脂肪族ジオールとしては、エチレングリ

コール、1, 3-プロピレンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 6-ヘキサレンジオール等およびこれらのエステル形成性誘導体が例示できる。脂肪族ジオール成分中に占めるエチレングリコールの割合は70モル%以上、好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上である。他のジオールとして、本発明の目的を損なわない範囲でブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール等のモノアルコール類、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類を用いることもできる。

【0012】

ポリエステル樹脂(B)の製造は、公知の方法である直接エステル化法やエステル交換法を適用することができる。ポリエステル樹脂製造時の重縮合触媒としては、公知の三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等のアンチモン化合物、酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム化合物等が例示できるが、本発明のポリエステル系中空成形体の黒ずみ低減効果は、アンチモン化合物を使用したポリエステル樹脂に対して適用される。

【0013】

本発明におけるポリエステル樹脂合成時の触媒として使用されたアンチモン化合物の濃度はアンチモン原子として50~400ppm、好ましくは70~350ppm、さらに好ましくは100~300ppmであることが望ましい。アンチモン原子濃度が50ppm以上であるとポリエステルの重縮合反応が速やかに進行するために、副生成物の生成を抑制し、さらには反応時間が短縮されるために工業的に非常に有利である。アンチモン原子濃度が400ppm以下であると、アンチモン化合物の還元による金属アンチモンの析出が抑制され、すなわち原料であるポリエステルの黒ずみが抑制されるために、該ポリエステル樹脂を用いて成形される成形品の商品価値が向上する。

【0014】

本発明において好ましいポリエステ樹脂を例示すると、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート-イソフタレート共重合樹脂、ポリエチレン-1, 4-シクロヘキサンジメチレン-テレフタレート共重合樹脂、ポ

リエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート樹脂、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート-テレフタレート共重合樹脂、ポリエチレン-テレフタレート-4, 4'-ビフェニルジカルボキシレート樹脂がある。特に好ましいポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート-イソフタレート共重合樹脂である。

【0015】

本発明に用いるポリエステル樹脂は、ポリマー中の水分率を200ppm以下、好ましくは100ppm以下、さらに好ましくは50ppm以下に乾燥させたものが望ましい。本発明で用いるポリエステル樹脂の極限粘度（フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン=60/40質量比混合溶媒中、25℃で測定した値）には、特に制限はないが、通常0.5~2.0dl/g、好ましくは0.6~1.8dl/gであることが望ましい。極限粘度が0.5以上であるとポリエステル樹脂の分子量が十分に高いために、これを使用して得られるポリエステル系中空成形体が成形物として必要な機械的性質を有する。

【0016】

本発明において用いるポリアミド樹脂（A）は、ジアミン成分とジカルボン酸成分とを重合することにより得られる。ジアミン成分には、メタキシリレンジアミンが70モル%以上含まれることが必要である。ジアミン成分中のメタキシリレンジアミンが70モル%以上であると、優れたガスバリアー性が維持できる。メタキシリレンジアミン以外に使用できるジアミンとして、パラキシリレンジアミン、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン等が例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0017】

ジカルボン酸成分中には、アジピン酸は70モル%以上含まれることが必要である。ジカルボン酸成分中のアジピン酸が70モル%以上であると、ガスバリアー性の低下や結晶性の過度の低下を避けることができる。アジピン酸以外に使用できるジカルボン酸成分として、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,

10-デカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等が例示できるが、これらに限定されるものではない。また、ポリアミド(A)の重縮合時に分子量調節剤として少量のモノアミン、モノカルボン酸を加えてもよい。

【0018】

上記のポリアミド樹脂(A)は、熔融重縮合法により製造される。例えば、メタキシリレンジアミンとアジピン酸からなるナイロン塩を水の存在下に、加圧法で昇温し加えた水および縮合水を除きながら熔融状態で重合させる方法により製造される。また、メタキシリレンジアミンを熔融状態のアジピン酸に直接加えて、常圧下で重縮合する方法によっても製造される。この場合、反応系を均一な液状状態で保つために、メタキシリレンジアミンをアジピン酸に連続的に加え、その間、反応温度が生成するオリゴアミドおよびポリアミドの融点よりも下回らないように反応系を昇温しつつ、重縮合が進められる。

【0019】

上記のポリアミド樹脂(A)の合成時に含有するリン化合物としては、リン酸、次亜リン酸、亜リン酸、またはそれらのナトリウム、マグネシウム、カルシウム等との金属塩が例示できる。ポリアミド樹脂の合成時に含有するリン化合物の濃度がリン原子として200ppm以下、好ましくは160ppm以下、更に好ましくは100ppm以下であることが望ましい。ポリアミド樹脂中のリン原子濃度が200ppm以下であると、本発明のポリエステル系中空成形体の黒ずみ増加が抑制され、外観が重要視される中空容器の商品価値が向上する。

【0020】

本発明に用いるポリアミド樹脂(A)の相対粘度(ポリアミド樹脂1gを96%硫酸100mlに溶解し、25℃で測定した値)は1.83~4.20、好ましくは2.02~4.20、さらに好ましくは2.30~4.20である。ポリアミドの相対粘度が1.80以下の場合には、本発明のポリエステル系中空成形体の成形時に、熔融樹脂の流動性の不安定さから生じる溶融むらが顕著となり成形物の商品性が低下する。ポリアミド樹脂の相対粘度が1.83以上であると本発明のポリエステル系中空成形体の成形性が著しく改善される。

【 0 0 2 1 】

本発明に用いるポリアミド樹脂の水分率は0.10質量%以下、好ましくは0.08質量%以下、さらに好ましくは0.05質量%以下に乾燥したものが望ましい。ポリアミド樹脂の乾燥は、公知の方法により行うことができる。例えば、ベント付きの押出機でポリアミド樹脂を溶融押出する際にベント孔を減圧にすることでポリマー中の水分を除去する方法、ポリアミド樹脂をタンブラー（回転式真空槽）中に仕込み、減圧下でポリマーの融点以下の温度で加熱して乾燥する方法などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【 0 0 2 2 】

本発明のポリエステル系中空成形体は、ポリアミド樹脂（A）5～40質量%と、アンチモン原子濃度が50～400ppmとなるように調整されたアンチモン化合物を含有するポリエステル樹脂（B）95～60質量%（質量%の合計は100質量%である）とを溶融混合することで得られる。該ポリアミド樹脂（A）の合成時に含有するリン化合物の濃度がリン原子として200ppm以下である場合に黒ずみを低減したポリエステル系中空成形体を得ることができる。

リン原子濃度が200ppm以下であるポリアミド樹脂（A）が5質量%以上の場合、本発明のポリエステル系成形体の黒ずみ増加の抑制効果が認められ、かつガスバリアー性の効果が期待できる。リン原子濃度が200ppm以下であるポリアミド樹脂（A）が40質量%以下の場合、本発明のポリエステル系成形体の安定した成形が可能であり、かつ黒ずみ増加の抑制効果ならびにガスバリアー性の効果が期待できる。

【 0 0 2 3 】

本発明でいうポリエステル系中空成形体の製造に使用する樹脂の混合は、従来公知の方法により混合されたものである。例えば、ポリアミド樹脂とポリエステル樹脂とをタンブラー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等でドライブレンドしたもの、さらにドライブレンドした混合物を一軸押出機、二軸押出機、ニーダー等で1回以上溶融混合したもの、さらには必要に応じて溶融混合物を固相重合したものなどが挙げられる。

【 0 0 2 4 】

本発明でいうポリアミド樹脂とポリエステル樹脂とを熔融混合する際の温度に特に制限はないが、ポリアミド樹脂およびポリエステル樹脂が融解する温度よりも高く、かつ中空成形体が成形品として十分な機械的性質を保持できる温度以下であればよく、例えば240～310℃、好ましくは260～300℃、さらに好ましくは270～290℃であることが望ましい。

【0025】

本発明のポリエステル系中空成形体は、公知の成形法により成形されたものである。例えば、射出延伸ブロー成形法、ダイレクトブロー成形法等を用いることができる。得られた中空成形体は、炭酸飲料、ジュース、水等のボトル、ジャム、ゼリー等の容器などの外観が重要視される用途に用いられるがこれに限定されるものではない。

【0026】

また、本発明におけるポリエステル系中空成形体には、本発明の効果を損なわない範囲で、他の樹脂、具体的にはポリエチレンナフタレートやポリブチレンテレフタレート等の他のポリエステル樹脂、ナイロン6やナイロン66等の他のポリアミド樹脂、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン等が配合されていてもよい。また、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリエステル樹脂、および／またはポリアミド樹脂、またはそれらの熔融混合物等のリサイクル樹脂が配合されていてもよい。また、顔料、染料、滑剤、艶消剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、核剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤等の添加剤を加えることもできる。

【0027】

又、本発明はポリアミド樹脂とポリエステル樹脂とを熔融混合して得られるポリエステル系中空成形体の黒ずみの増加を抑制する技術に関するものであるが、当該技術はTダイ法、共押出法等で得られる無延伸あるいは低倍率の単層シートおよび多層シート、およびそれらを延伸したフィルムおよび低延伸倍率の深絞り成形容器、またはインフレーション法で得られるフィルム等に適用することもできる。

【0028】

【発明の効果】

本発明のポリアミド樹脂とポリエステル樹脂とを溶融混合して得られるポリエステル系中空成形体は、優れたガスバリアー性を有し、かつ成形品の黒ずみの増加を抑制することができる。

【0029】

【実施例】

以下、実施例、比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。尚、本実施例及び比較例で採用した評価法は以下の通りである。

【0030】

(1) 相対粘度

ポリアミド 1 g を精秤し、96%硫酸 100 ml に 20～30℃で攪拌溶解した。完全に溶解した後、速やかにキャノンフェンスケ型粘度計に溶液 5 ml を取り、25℃の恒温槽中で 10 分間放置後、落下速度 (t) を測定した。また、96%硫酸そのものの落下速度 (t0) も同様に測定した。t および t0 から次式 (イ) により相対粘度を算出した。

$$\text{相対粘度} = t / t_0 \quad \cdots \quad (\text{イ})$$

【0031】

(2) 水分率 (質量%)

水分率の測定は、三菱化学 (株) 製カールフィッシャー微量水分測定装置 (CA-05 型) および気化装置 (VA-05 型) を用い、融点温度で 30 分の気化条件で水分量を定量し、水分率を求めた。

【0032】

(3) アンチモン原子濃度

ポリエステル樹脂について湿式灰化装置により湿式灰化 (硫酸、硝酸) を行った。灰化試料を用いて原子吸光法によりポリエステル樹脂中のアンチモン原子濃度を定量した。

【0033】

(4) 明度

ボトルの黒ずみ変化を測定する尺度として、ボトル製造と同様な射出成形法により成形した厚さ2mmの平板成形片を用いてJIS-K-7105に準じて、透過測定により明度(L値)を測定した。試験片の明度が低い値を示すほど、黒ずみが大きいものと判断される。明度の測定装置は、日本電色工業社製の色差測定装置(型式:COH-300A)を使用した。

【0034】

(5) 酸素透過率

23℃、ボトル内部の相対湿度100%、外部の相対湿度50%の雰囲気下にてASTM D3985に準じて測定した。測定は、モダンコントロールズ社製、OX-TRAN 10/50Aを使用した。

尚、表1～3中、酸素透過率の測定値は、ml/bottle・day・0.21MPa、ボトルで表示した。

【0035】

実施例1

アジピン酸とメタキシリレンジアミンを原料とし、リン原子濃度が150ppmとなるように次亜リン酸ナトリウムを使用して重合させて得られたポリアミドMXD6(PA1と略すことがある、水分率:0.03質量%、相対粘度:2.60)と、ポリエステル樹脂としてポリエチレンテレフタレート(カネボウ合繊(株)製、グレード:EFS7、アンチモン原子濃度:196ppm、PET1と略すことがある)の乾燥したペレットを、ブレンド比(PA1/PET1、質量比)が10/90となるように用意し、タンブラーにより混合した。

この混合物を、射出成形機((株)名機製作所製 M150AII-SJ)を用い、シリンダー温度270～280℃、金型温度14℃の条件下で厚さ2mmの平板成形片を成形した。得られた平板成形片の明度を表1に示す。さらに、上記の混合物を用いてボトルを成形した。ボトルは、射出成形装置((株)名機製作所製 M200PDM-MJ)を用い、射出シリンダー温度265～285℃、金型内樹脂流路温度275℃、金型冷却水10℃の条件下でパリソンの成形を行い、長さ96mm、肉厚4.5mm、外形直径24mmのパリソンを得た。このパリソンを赤外ヒーターで95～101℃に加熱後、二軸延伸ブロー成形を行い



、全長 2 2 3 m m、胴径 6 5 m m、容積 5 0 0 m l のボトルを得た。得られたボトルの酸素透過率を表 1 に示す。

平板成形片の明度は、比較例 4 に示したポリエステル樹脂単独での成形片の明度と等しく、ポリアミド樹脂を溶融混合したことによる黒ずみの増加は認められない。さらに、ポリアミド樹脂を溶融混合したことによりボトルの酸素透過率は小さくなり、すなわち優れたガスバリアー性を示した。

【 0 0 3 6 】

実施例 2

アジピン酸とメタキシリレンジアミンを原料としポリアミド樹脂中のリン原子濃度が 1 0 0 p p m となるように次亜リン酸ナトリウムを使用して重合させて得られたポリアミド MXD 6 (P A 2 と略すことがある、水分率：0. 0 3 質量%、相対粘度：2. 6 5) と、ポリエステル樹脂としてポリエチレンテレフタレート (カネボウ合繊 (株) 製、グレード：E F S 7、アンチモン原子濃度：1 9 6 p p m、P E T 1) の乾燥したペレットを、ブレンド比 (P A 2 / P E T 1、質量比) が 1 0 / 9 0 となるように用意し、タンブラーにより混合した。

この混合物を、射出成形機 ((株) 名機製作所製、M 1 5 0 A I I - S J) を用い、シリンダー温度 2 7 0 ~ 2 8 0 ° C、金型温度 1 4 ° C の条件下で厚さ 2 m m の平板成形片を成形した。得られた平板成形片の明度を表 1 に示す。

更に、上記の混合物を用いてボトルを成形した。ボトルは、射出成形装置 ((株) 名機製作所製 M 2 0 0 P D M - M J) を用い、射出シリンダー温度 2 6 5 ~ 2 8 5 ° C、金型内樹脂流路温度 2 7 5 ° C、金型冷却水 1 0 ° C の条件下でパリソンの成形を行い、長さ 9 6 m m、肉厚 4. 5 m m、外形直径 2 4 m m のパリソンを得た。このパリソンを赤外ヒーターで 9 5 ~ 1 0 1 ° C に加熱後、二軸延伸ブロー成形を行い、全長 2 2 3 m m、胴径 6 5 m m、容積 5 0 0 m l のボトルを得た。得られたボトルの酸素透過率を表 1 に示す。

平板成形片の明度は、比較例 4 に示したポリエステル樹脂単独での成形片の明度と等しく、ポリアミド樹脂を溶融混合したことによる黒ずみの増加は認められない。さらに、ポリアミド樹脂を溶融混合したことによりボトルの酸素透過率は小さくなり、すなわち優れたガスバリアー性を示した。

【 0 0 3 7 】

実施例 3

アジピン酸とメタキシリレンジアミンを原料とし、ポリアミド樹脂中のリン原子濃度が 5 p p m となるように次亜リン酸ナトリウムを使用して重合させて得られたポリアミド M X D 6 (P A 3 と略すことがある、水分率：0. 0 2 質量%、相対粘度：2. 5 5) と、ポリエステル樹脂としてポリエチレンテレフタレート (カネボウ合繊 (株) 製、グレード：E F S 7、アンチモン原子濃度：1 9 6 p p m、P E T 1) の乾燥したペレットを、ブレンド比 (P A 3 / P E T 1、質量比) が 1 0 / 9 0 となるように用意し、タンブラーにより混合した。

この混合物を、射出成形機 ((株) 名機製作所製 M 1 5 0 A I I - S J) を用い、シリンダー温度 2 7 0 ~ 2 8 0 ° C、金型温度 1 4 ° C の条件下で厚さ 2 m m の平板成形片を成形した。得られた平板成形片の明度を表 1 に示す。さらに、上記の混合物を用いてボトルを成形した。ボトルは、射出成形装置 ((株) 名機製作所製 M 2 0 0 P D M - M J) を用い、射出シリンダー温度 2 6 5 ~ 2 8 5 ° C、金型内樹脂流路温度 2 7 5 ° C、金型冷却水 1 0 ° C の条件下でパリソンの成形を行い、長さ 9 6 m m、肉厚 4. 5 m m、外形直径 2 4 m m のパリソンを得た。このパリソンを赤外ヒーターで 9 5 ~ 1 0 1 ° C に加熱後、二軸延伸ブロー成形を行い、全長 2 2 3 m m、胴径 6 5 m m、容積 5 0 0 m l のボトルを得た。得られたボトルの酸素透過率を表 1 に示す。

平板成形片の明度は、比較例 4 に示したポリエステル樹脂単独での成形片の明度と等しく、ポリアミド樹脂を溶融混合したことによる黒ずみの増加は認められない。さらに、ポリアミド樹脂を溶融混合したことによりボトルの酸素透過率は小さくなり、すなわち優れたガスバリアー性を示した。

【 0 0 3 8 】

実施例 4

ブレンド比 (P A 3 / P E T 1、質量比) を 3 0 / 7 0 とした以外は実施例 3 と同様にして厚さ 2 m m の平板成形片、および全長 2 2 3 m m、胴径 6 5 m m、容積 5 0 0 m l のボトルを成形した。得られた平板成形片の明度、およびボトルの酸素透過率を表 1 に示す。

○

平板成形片の明度は、比較例 4 に示したポリエステル樹脂単独での成形片の明度と等しく、ポリアミド樹脂を溶融混合したことによる黒ずみの増加は認められない。さらに、ポリアミド樹脂を溶融混合したことによりボトルの酸素透過率は著しく小さくなり、すなわちガスバリアー性の著しい向上を認めた。

【 0 0 3 9 】

実施例 5

アジピン酸とメタキシリレンジアミンを原料とし、リン化合物を使用せずに重合させて得られたポリアミド MXD 6 (PA 4 と略すことがある、水分率：0.03 質量%、相対粘度：2.50) と、ポリエステル樹脂としてポリエチレンテレフタレート (カネボウ合繊 (株) 製、グレード：EFS 7、アンチモン原子濃度：196 ppm、PET 1) の乾燥したペレットを、ブレンド比 (PA 4 / PET 1、質量比) が 10 / 90 となるように用意し、タンブラーにより混合した。

この混合物を、射出成形機 ((株) 名機製作所製 M150AII-SJ) を用い、シリンダー温度 270 ~ 280℃、金型温度 14℃ の条件下で厚さ 2 mm の平板成形片を成形した。得られた平板成形片の明度を表 2 に示す。さらに、上記の混合物を用いてボトルを成形した。ボトルは、射出成形装置 ((株) 名機製作所製 M200PDM-MJ) を用い、射出シリンダー温度 265 ~ 285℃、金型内樹脂流路温度 275℃、金型冷却水 10℃ の条件下でパリソンの成形を行い、長さ 96 mm、肉厚 4.5 mm、外形直径 24 mm のパリソンを得た。このパリソンを赤外ヒーターで 95 ~ 101℃ に加熱後、二軸延伸ブロー成形を行い、全長 223 mm、胴径 65 mm、容積 500 ml のボトルを得た。得られたボトルの酸素透過率を表 2 に示す。

平板成形片の明度は、比較例 4 に示したポリエステル樹脂単独での成形片の明度と等しく、ポリアミド樹脂を溶融混合したことによる黒ずみの増加は認められない。さらに、ポリアミド樹脂を溶融混合したことによりボトルの酸素透過率は小さくなり、すなわち優れたガスバリアー性を示した。

【 0 0 4 0 】

比較例 1

アジピン酸とメタキシリレンジアミンを原料とし、ポリアミド樹脂中のリン原子濃度が350ppmとなるように次亜リン酸ナトリウムを使用して重合させて得られたポリアミドMXD6（PA5と略すことがある、水分率：0.05質量%、相対粘度：2.10）と、ポリエステル樹脂としてポリエチレンテレフタレート（カネボウ合繊（株）製、グレード：EFS7、アンチモン原子濃度：196ppm、PET1）の乾燥したペレットを、ブレンド比（PA5／PET1、質量比）が10／90となるように用意し、タンブラーにより混合した。

この混合物を、射出成形機（（株）名機製作所製 M150AII-SJ）を用い、シリンダー温度270～280℃、金型温度14℃の条件下で厚さ2mmの平板成形片を成形した。得られた平板成形片の明度を表2に示す。さらに、上記の混合物を用いてボトルを成形した。ボトルは、射出成形装置（（株）名機製作所製 M200PDM-MJ）を用い、射出シリンダー温度265～285℃、金型内樹脂流路温度275℃、金型冷却水10℃の条件下でパリソンの成形を行い、長さ96mm、肉厚4.5mm、外形直径24mmのパリソンを得た。このパリソンを赤外ヒーターで95～101℃に加熱後、二軸延伸ブロー成形を行い、全長223mm、胴径65mm、容積500mlのボトルを得た。得られたボトルの酸素透過率を表2に示す。

平板成形片の明度は、比較例4に示したポリエステル樹脂単独での成形片の明度よりも大幅に減少し、すなわち黒ずみが著しく増加した。ボトルにおいては、ガスバリアー性の向上は認められるものの、黒ずみが著しく増加しており、外観美麗性が非常に悪いボトルであった。

【0041】

比較例2

アジピン酸とメタキシリレンジアミンを原料とし、ポリアミド樹脂中のリン原子濃度が290ppmとなるように次亜リン酸ナトリウムを使用して重合させて得られたポリアミドMXD6（PA6と略すことがある、水分率：0.03質量%、相対粘度：2.40）と、ポリエステル樹脂としてポリエチレンテレフタレート（カネボウ合繊（株）製、グレード：EFS7、アンチモン原子濃度：196ppm、PET1）の乾燥したペレットを、ブレンド比（PA6／PET1、

質量比) が 1 0 / 9 0 となるように用意し、タンブラーにより混合した。

この混合物を、射出成形機 ((株) 名機製作所製 M 1 5 0 A I I - S J) を用い、シリンダー温度 2 7 0 ~ 2 8 0 ° C 、金型温度 1 4 ° C の条件下で厚さ 2 m m の平板成形片を成形した。得られた平板成形片の明度を表 2 に示す。さらに、上記の混合物を用いてボトルを成形した。ボトルは、射出成形装置 ((株) 名機製作所製 M 2 0 0 P D M - M J) を用い、射出シリンダー温度 2 6 5 ~ 2 8 5 ° C 、金型内樹脂流路温度 2 7 5 ° C 、金型冷却水 1 0 ° C の条件下でパリソンの成形を行い、長さ 9 6 m m 、肉厚 4 . 5 m m 、外形直径 2 4 m m のパリソンを得た。このパリソンを赤外ヒーターで 9 5 ~ 1 0 1 ° C に加熱後、二軸延伸ブロー成形を行い、全長 2 2 3 m m 、胴径 6 5 m m 、容積 5 0 0 m l のボトルを得た。得られたボトルの酸素透過率を表 2 に示す。

平板成形片の明度は、比較例 4 に示したポリエステル樹脂単独での成形片の明度よりも大幅に減少し、すなわち黒ずみが著しく増加した。ボトルにおいては、ガスバリアー性の向上は認められるものの、黒ずみが著しく増加しており、外観美麗性が非常に悪いボトルであった。

【 0 0 4 2 】

比較例 3

ブレンド比 (P A 5 / P E T 1 、質量比) を 3 0 / 7 0 とした以外は比較例 1 と同様にして厚さ 2 m m の平板成形片、および全長 2 2 3 m m 、胴径 6 5 m m 、容積 5 0 0 m l のボトルを成形した。得られた平板成形片の明度、およびボトルの酸素透過率を表 2 に示す。得られた平板成形片の明度は、比較例 4 に示したポリエステル樹脂単独での成形片の明度よりも大幅に減少し、すなわち黒ずみが著しく増加した。ボトルにおいては、ガスバリアー性の向上は認められるものの、黒ずみが著しく増加しており、外観美麗性が非常に悪いボトルであった。

【 0 0 4 3 】

比較例 4

ポリエステル樹脂としてポリエチレンテレフタレート (カネボウ合繊 (株) 製、グレード : E F S 7 、アンチモン原子濃度 : 1 9 6 p p m 、 P E T 1) の乾燥したペレットを用意し、射出成形機 ((株) 名機製作所製 M 1 5 0 A I I - S J

を用い、シリンダー温度 270～280℃、金型温度 14℃の条件下で厚さ 2 mm の平板成形片を成形した。得られた平板成形片の明度を表 3 に示す。さらに、上記のポリエステル樹脂を用いてボトルを成形した。ボトルは、射出成形装置（（株）名機製作所製 M200PDM-MJ）を用い、射出シリンダー温度 265～285℃、金型内樹脂流路温度 275℃、金型冷却水 10℃の条件下でパリソンの成形を行い、長さ 96 mm、肉厚 4.5 mm、外形直径 24 mm のパリソンを得た。このパリソンを赤外ヒーターで 95～101℃に加熱後、二軸延伸ブロー成形を行い、全長 223 mm、胴径 65 mm、容積 500 ml のボトルを得た。得られたボトルの酸素透過率を表 3 に示す。

【0044】

比較例 5

テレフタル酸とエチレングリコールを原料とし、アンチモン原子濃度が 480 ppm となるように三酸化アンチモンを使用して直接エステル化法により合成したポリエチレンテレフタレート（PET2 と略すことがある）の乾燥したペレットを用意し、射出成形機（（株）名機製作所製、M150AII-SJ）を用い、シリンダー温度 270～280℃、金型温度 14℃の条件下で厚さ 2 mm の平板成形片を成形した。得られた平板成形片の明度を表 3 に示す。

【0045】

表 1

実施例番号	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
樹脂組成（質量％）				
ポリアミド：PA1	10	-	-	-
ポリアミド：PA2	-	10	-	-
ポリアミド：PA3	-	-	10	30
ポリエステル：PET1	90	90	90	70
リン原子濃度（ppm）	150	100	5	5
アンチモン原子濃度（ppm）	196	196	196	196
明度	95	95	95	95
酸素透過率	0.12	0.12	0.12	0.05

【 0 0 4 6 】

表 2

実施例・比較例番号	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
樹脂組成（質量％）				
ポリアミド：P A 4	10	-	-	-
ポリアミド：P A 5	-	10	-	30
ポリアミド：P A 6	-	-	10	-
ポリエステル：P E T 1	90	90	90	70
リン原子濃度（p p m）	0	350	290	350
アンチモン原子濃度（p p m）	196	196	196	196
明度	95	80	81	79
酸素透過率	0.12	0.12	0.12	0.06

【 0 0 4 7 】

表 3

比較例番号	比較例4	比較例5
樹脂組成（質量％）		
ポリエステル：P E T 1	100	-
ポリエステル：P E T 2	-	100
アンチモン原子濃度（p p m）	196	480
明度	95	91
酸素透過率	0.36	-

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガスバリアー性に優れ、かつ黒ずみの増加を抑制した芳香族ポリエステル樹脂とポリアミド樹脂との混合樹脂を成形して得られる中空成形体を提供する。

【解決手段】 メタキシリレンジアミンとアジピン酸とから得られたポリアミド樹脂（Ａ）５～４０質量％と、アンチモン化合物の濃度がアンチモン原子として５０～４００ｐｐｍ含むポリエステル樹脂（Ｂ）９５～６０質量％とを溶融混合して得られる混合樹脂（Ｃ）を成形して中空成形体を得るに際し、ポリアミド樹脂（Ａ）の合成時に含有するリン化合物の濃度がリン原子濃度として２００ｐｐｍ以下であることを特徴とするポリエステル系中空成形体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-060053
受付番号	50100305866
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成13年 3月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 3月 5日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

氏 名 三菱瓦斯化学株式会社